

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-42411

⑬ Int. Cl.

C 08 F 220/22
216/18

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

7308-4J
6946-4J

⑭ 公開 昭和60年(1985)3月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 含フッ素共重合体の製造法

⑯ 特 願 昭58-149592

⑰ 出 願 昭58(1983)8月18日

⑱ 発 明 者 小 石 俊 夫 坂戸市鶴舞4の12の21
 ⑱ 発 明 者 田 中 勲 川越市砂新田4の18の7
 ⑱ 発 明 者 安 村 崇 富士見市西みずは台2の6の3
 ⑱ 発 明 者 尾 島 巖 相模原市南台1-9-2
 ⑱ 発 明 者 湖 上 高 正 相模原市南台1-9-2
 ⑱ 出 願 人 セントラル硝子株式会 宇部市大字沖字部5253番地
 社
 ⑱ 出 願 人 財団法人相模中央化学 東京都千代田区丸の内1丁目4番5号
 研究所
 ⑱ 代 理 人 弁理士 坂本 栄一

明 細 書

1. 発明の名称

含フッ素共重合体の製造法

2. 特許請求の範囲

1) 式 $\text{OH}_2-\text{O} \begin{cases} \text{OPF}_3 \\ \text{COOR} \end{cases}$ (Rは炭化水素系また

はフッ素系アルキル基)で示される含フッ素
 メタクリル酸エステルと式 OH_2-OH (R'は炭
 O
 R'
 化水素系アルキル基)で示されるビニルエー
 テルをラジカル重合開始剤の存在下共重合さ
 せることを特徴とする含フッ素共重合体の製
 造法

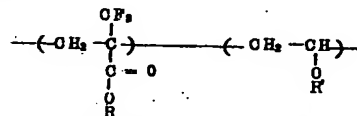
2) 式 $\text{OH}_2-\text{O} \begin{cases} \text{CF}_3 \\ \text{COOR} \end{cases}$ において $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

(nは整数)または $(\text{OH}_2)_m\text{CH} \begin{cases} \text{Rf} \\ \text{R}'' \end{cases}$ (mは0
 ~3の整数、Rfは炭素数1~20個を有する
 ポリフルオロアルキル基、R''は低級アルキル

基、水素原子、またはRf基)で示される含フ
 ッ素メタクリル酸エステルを用いる、特許請
 求の範囲第1項記載の方法。

3) 式 $\text{CH}_2=\text{CH}$ において $\text{R}' = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (nは
 O
 R'
 整数)で示されるビニルエーテル類を用いる
 特許請求の範囲第1項記載の方法。

4) 式



(R, R'は特許請求の範囲第1項と同称)

のモノマー単位からなることを特徴とする、
 特許請求の範囲第1項記載の方法によつて得
 られた含フッ素共重合体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な含フッ素メタクリル酸エス
 テル共重合体およびその製造方法に関するもの
 であり、具体的には、α-トリフルオロメチルア
 クリレートとビニルエーテルをラジカル共重合

することにより得られる新規な含フッ素共重合体に関するものである。

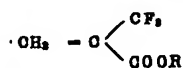
含フッ素メタクリル酸エステルあるいは含フッ素アクリル酸エステル類は工業的に重要なポリマーを与える。特にフッ素系の機能性が生かされる分野、たとえばフッ素の撥水撥油機能を生かした繊維処理剤、耐薬品性を生かしたフッ素系ゴムあるいはプラスチック、低屈折率を生かしたプラスチック光学繊維、その他レジスト材料やコンタクトレンズおよび歯科用などの医用材料への応用が検討され、実用化されているものも多い。しかるに、従来使用されてきた前記エステル類は一般式



水素原子またはメチル基、 R_2 はフッ素原子および水素原子を含むアルキル基)で示されるものが多く、エステル基部分がフッ素原子を含む化合物であつた。たとえば、繊維加工用の撥水撥油剤として、パーフルオロアルキル基(R_2 基)を含む、含フッ素アクリレートと炭化水素系他

モノマーとの共重合体が広範に使用されていることは周知のとおりである。

本発明における含フッ素メタクリル酸エステルは、一般式



系またはフッ素系アルキル基)で示される、 α -トリフルオロメチルアクリレートである。この化合物は、機能性ポリマー原料として、従来とは異なる特異なポリマーを与えるものと期待される。しかし、このモノマーは、 n -ブチルリチウムやビリジン触媒によるアニオン重合が可能であるが、過酸化ベンゾイルのようなラジカル開始剤でラジカル単独重合を行わない。

また、メタクリル酸メチルなどのラジカル共重合により共重合体が得られているが、 α -トリフルオロメチルアクリレート含有量の大きい共重合体を収率よく得るには長い重合時間を必要とする。(参考文献: Hiroshi Ito et al., *Macromolecules* 15 915 ~ 920 (1982))

以上のような結果をふまえ本発明では本来ラ

ジカル単独重合性のない α -トリフルオロメチルアクリレートと他モノマーとの共重合を種々試みた結果、ビニルエーテル類とよくラジカル共重合することを見出した。この共重合においては、ビニルエーテル類も通常カチオン単独重合するのみで、ラジカル単独重合しない。このように、ラジカル単独重合性のない二つのモノマーの組み合わせにより、共重合が収率よく進行することは交互共重合体に近いモノマー組成比を有する共重合体が生成すると共に、共重合体自身も特異な性質を現出できる可能性がある。

本発明における、 α -トリフルオロメチルアクリレートとビニルエーテルとの共重合体は通常のラジカル開始剤の存在下、溶液重合、乳化重合、懸濁重合または塊状重合方法により該モノマーを共重合させて得ることができる。該モノマー仕込組成は、通常 α -トリフルオロメチルアクリレート/ビニルエーテル仕込モル比 20/80 ~ 80/20 モル%、好ましくは 40/60 ~ 60/40 モル%が共重合体収率に好結果をもたら

す。このようなモノマー仕込組成で得られる共重合体中のモノマー組成比は概して、1対1に近い。

共重合対製造における重合温度は -30°C ~ 100°C 好ましくは 0°C ~ 70°C が適当である。ラジカル開始剤の種類としては、油溶性ラジカル開始剤として、例えばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ターシャリイブチルパーオキシビバレート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ベンゾイルパーオキシド、プロピオニルパーオキシド、トリクロルアセチルパーオキシド、パーフルオロブチルパーオキシド、パーフルオロオクタノイルパーオキシド等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物、あるいはトリエチルボロン酸又は過酸化物、トリイソブチルボロン酸又は過酸化物等のボロン系化合物があげられ、水溶性開始剤として、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸カリウムおよびこれらと金属塩を組

み合わせたレドックス系ラジカル開始剤があげられる。

溶媒は限定しないが、重合方法により水あるいは通常の有機炭化水素系化合物あるいはフッ素系有機化合物が使用される。水系の場合は分散安定剤として懸濁剤あるいは乳化剤を使用するのが通常である。

α -トリフルオロメチルアクリレートとしてはメチル α -トリフルオロメチルアクリレート、エチル α -トリフルオロメチルアクリレート、*n*-プロピル α -トリフルオロメチルアクリレート、イソプロピル α -トリフルオロメチルアクリレート、*tert*-ブチル α -トリフルオロメチルアクリレート、イソブチル α -トリフルオロメチルアクリレートのような低級脂肪族系アルコールと α -トリフルオロメチルアクリル酸とのエステル、高級脂肪族系アルコールとのエステル、2価アルコールとのエステル、あるいは2,2,2-トリフルオロエチル α -トリフルオロメチルアクリレート、1H,1H-ヘプタフ

ルオロブチル α -トリフルオロメチルアクリレート、1H,1H,7H-ドデカフルオロヘプチル α -トリフルオロメチルアクリレート、1H,1H-ペンタデカフルオロオクタール α -トリフルオロメチルアクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル α -トリフルオロメチルアクリレートのようなフッ素アルコールとのエステルがあげられる。

ビニルエーテル類としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニル*n*-ブチルエーテル、ビニル-イソブチルエーテル、ビニル-2-クロルエチルエーテル、ビニルシクロヘキシルエーテル、ビニル-2-エチルヘキシルエーテル、ビニル-イソオクタールエーテル、ビニル-*n*-オクタデシルエーテル、ビニルステアリルエーテルのような炭化水素系ビニルエーテル類があげられる。

モノマーの純度は通常のラジカル重合に支障ない不純物を含まなければ98%ガスクロマトグラフィー純度でよい。

また、共重合体の分子量は特に規定はなく、オイル、グリース状の低分子量のポリマーからゴムあるいはプラスチックへ到る高分子量のポリマーまで、共重合条件を制御することにより得られる。

以上のような含フッ素共重合体の用途例としては、撥水撥油剤、レジスト材料、光学繊維用クラッド材特殊オイルおよびグリース等の高機能性用途があげられる。

以下、実施例によつて本発明を詳細に説明する。

実施例1

2,2,2-トリフルオロエチル α -トリフルオロメチルアクリレート 11.5g、エチルビニルエーテル 3.6g、トリクロルトリフルオロエタン (溶媒) 150g、過酸化ベンゾイル 0.15g をガラス製反応瓶に入れ振とう下、60℃で20時間の重合を行つた。重合溶液を大量のメタノールに注いでポリマーを析出させ、ついでメタノールで洗浄後真空乾燥を行い、秤量した。

ポリマー収率は89%であつた。生成ポリマーの赤外吸収スペクトルは、 1795cm^{-1} にC=O、 $1200\sim 1300\text{cm}^{-1}$ にC-F、 1120cm^{-1} にC-O-Cの吸収が認められた。重水素化アセトン溶液の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(TMS)は $-\text{OCH}_2\text{OF}_3$ 4.1ppm、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 3.1ppm、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ 0.4ppmに吸収を示した。元素分析によるポリマー中の2,2,2-トリフルオロエチル α -トリフルオロメチルアクリレートとエチルビニルエーテルのモノマー組成比は53:47モル%であつた。

比較例1

2,2,2-トリフルオロエチル α -トリフルオロメチルアクリレート 20g、トリクロルトリフルオロエタン 150g、過酸化ベンゾイル 0.15g をガラス製反応瓶に入れ、振とう下60℃で20時間の重合を行つたが、ポリマーは得られなかつた。

比較例2

文献[Macromolecules, 15915~920(1982)]に従い、2,2,2-トリフルオロエチル α -トリフルオロメチルアクリレート 22.2g、ビリジン

0.18g, テトラヒドロフラン90gをガラス製反応缶に入れ、振とう下20℃で24時間重合を行つた。生成ポリマーはメタノールで洗浄後真空乾燥を行い秤量した。ポリマー収率は76%であつた。

実施例2

2,2,2-トリフルオロエチル α-トリフルオロメチルアクリレート11.1g, イソブチルビニルエーテル5.1g, トリクロルトリフルオロエタン(溶媒)150g, 過酸化ベンゾイル0.15gをガラス製反応缶に入れ、振とう下60℃で20時間の重合を行つた。メタノールで再沈後生成ポリマーを洗浄および真空乾燥の結果71%の収率であつた。ポリマーの赤外吸収スペクトルは 1770cm^{-1} にC=O, $1200-1300\text{cm}^{-1}$ にC-F, 1120cm^{-1} にO-O-Oの吸収が認められた。重水素化アセトン溶液の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(:TMS)は

$$-\text{CH}_2\text{CF}_3 \quad 4.1\text{ppm}, \quad -\text{CH}_2\text{OH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad 3.0\text{ppm},$$

$$-\text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{l} \text{OH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad 1.0\text{ppm}, \quad -\text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{l} \text{OH}_2 \\ \text{OH}_2 \end{array} \quad 0.2\text{ppm},$$

とn-ブチルビニルエーテルのモノマー組成比は65:35モル%であつた。

実施例4

ヘキサフルオロイソプロピル α-トリフルオロメチルアクリレート14.9g, エチルビニルエーテル3.6g, トリクロルトリフルオロエタン(溶媒)150g, 過酸化ベンゾイル0.15gをガラス製反応缶に入れ、振とう下60℃で20時間の重合を行つた。重合溶液を大量のメタノール中に注いでポリマーを析出させ、ついでメタノール洗浄後真空乾燥したところ、71%の収率であつた。ポリマーの赤外吸収スペクトルは 1790cm^{-1} にC=O, $1200-1300\text{cm}^{-1}$ にC-F, 1060cm^{-1} にO-O-Oの吸収が認められた。重水素化アセトン溶液の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(:TMS)は

$$-\text{CH} \begin{array}{l} \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \end{array} \quad 5.7\text{ppm}, \quad -\text{OH}_2\text{CH}_3 \quad 3.1\text{ppm}, \quad -\text{OH}_2\text{CH}_2 \quad 0.3\text{ppm}$$

に吸収を示した。元素分析によるポリマー中のヘキサフルオロイソプロピル α-トリフルオロメチルアクリレート

であつた。元素分析によるポリマー中の2,2,2-トリフルオロエチル α-トリフルオロメチルアクリレートとイソブチルビニルエーテルのモノマー組成比は62:38モル%であつた。

実施例3

2,2,2-トリフルオロエチル α-トリフルオロメチルアクリレート11.1g, n-ブチルビニルエーテル5.0g, トリクロルトリフルオロエタン(溶媒)150g, 過酸化ベンゾイル0.15gをガラス製反応缶に入れ、振とう下60℃で20時間の重合を行つた。再沈後の生成ポリマーはメタノール洗浄および真空乾燥の結果62%の収率であつた。ポリマーの赤外吸収スペクトルは 1795cm^{-1} にC=O, $1200-1300\text{cm}^{-1}$ にO-O-Oの吸収が認められた。重水素化アセトン溶液の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 4.2ppm, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 3.1ppm, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 0.9ppm, $-\text{OH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}_2$ 0.35ppmであつた。元素分析によるポリマー中の2,2,2-トリフルオロエチル α-トリフルオロメチルアクリレート

とエチルビニルエーテルのモノマー組成比は59:41モル%であつた。

実施例5

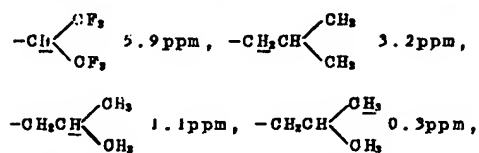
実施例4と同様にして、ヘキサフルオロイソプロピル α-トリフルオロメチルアクリレートとエチルビニルエーテルの仕込みモノマー組成を変化させて重合を行つた。モノマー仕込み組成とポリマー収率およびポリマー中のモノマー組成比の関係を図1に示した。

この結果よりポリマーは交互性のよい共重合体であると考えられる。

実施例6

ヘキサフルオロイソプロピル α-トリフルオロメチルアクリレート14.5g, イソブチルビニルエーテル5.0g, トリクロルトリフルオロエタン(溶媒)150g, 過酸化ベンゾイル0.15gをガラス製反応缶に入れ、振とう下60℃で20時間の重合を行つた。生成ポリマーはメタノール洗浄後真空乾燥の結果56%の収率であつた。ポリマーの赤外吸収スペクトルは 1790cm^{-1}

$\nu_{C=O}$ 1200~1300 cm^{-1} に $C-F$, 1200 cm^{-1} に $C-O-C$ の吸収が認められた。重水素化アセトン溶液の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (: TMS) は



に吸収を示した。元素分析によるポリマー中のヘキサフルオロイソプロピル α -トリフルオロメチルアクリレートとイソブチルビニルエーテルのモノマー組成比は 65:35 モル%であつた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例5におけるモノマー仕込組成と、ポリマー収率およびポリマー中のモノマー組成比の関係を示したものである。

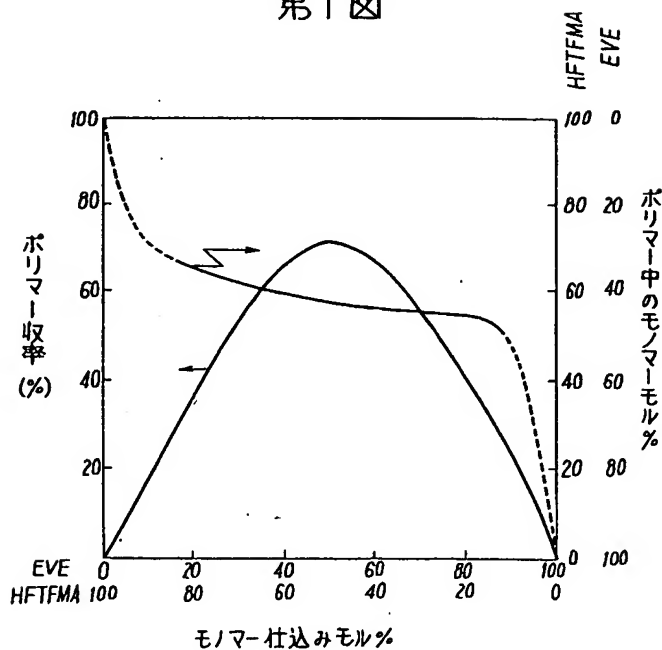
特許出願人 セントラル硝子株式会社

財団法人 相模中央化学研究所

代理人 弁理士 坂本 栄一



第1図



但し、EVE ; イソブチルビニルエーテル
HFTFMA ; ヘキサフルオロイソプロピル
 α -トリフルオロメチルアクリレート

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.